

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.06.2004

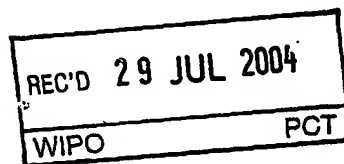
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月13日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-169769
[ST. 10/C]: [JP2003-169769]

出 願 人
Applicant(s): JSR株式会社

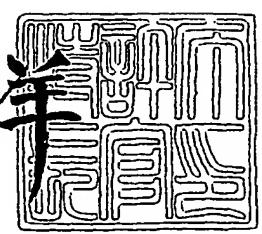


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願

【整理番号】 P03NG10441

【提出日】 平成15年 6月13日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01B 33/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 岩沢 晴生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 松木 安生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 加藤 仁史

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080609

【弁理士】

【氏名又は名称】 大島 正孝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006954

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9712830

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高次シラン組成物およびシリコン膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光重合性を有するシラン化合物に、特定波長領域の光線を照射して光重合して得た高次シラン化合物を含有することを特徴とする高次シラン組成物。

【請求項2】 光重合性を有するシラン化合物が液体状であるかあるいは溶液の状態で存在する請求項1に記載の高次シラン組成物。

【請求項3】 光線の波長が365nm以上である請求項1～2のいずれかに記載の高次シラン組成物。

【請求項4】 光線の照射時間が0.1秒～600分である請求項1～2のいずれかに記載の高次シラン組成物。

【請求項5】 前記シラン化合物は、式 Si_nX_{2n} 、 $\text{Si}_m\text{X}_{2m-4}$ 、 $\text{Si}_m\text{X}_{2m-2}$ または $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ （式中、Xは水素原子またはハロゲン原子を示し、nは3以上の整数を示し、mは4以上の整数を示す。但し、複数のXは同一でも異なってもよい。）で表される、請求項1～4のいずれかに記載の高次シラン組成物。

【請求項6】 周期律表の第3B族元素を含む物質または第5B族元素を含む物質をさらに含有する請求項1～5のいずれかに記載の高次シラン組成物。

【請求項7】 シラン化合物の光重合の際、周期律表の第3B族元素を含む物質または第5B族元素を含む物質が存在する、請求項1～5のいずれかに記載の高次シラン組成物。

【請求項8】 シリコン膜を形成するための、請求項1～7のいずれかに記載の高次シラン組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の高次シラン組成物を、基板に塗布し、そして熱処理および／または光処理を行うことを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項10】 前記高次シラン組成物が溶媒を含有する組成物でありそして該組成物を基板に塗布した後、該溶媒のみを選択的に除去した後に、熱処理お

よび／または光処理を行う、請求項9記載のシリコン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高シラン化合物を含有する組成およびその組成物を用いて優れたシリコン膜を形成する方法に関する。さらに詳しくは、集積回路、薄膜トランジスタ、光電変換装置、および感光体等の用途に応用される高次シラン組成物およびそれから良質なシリコン膜を容易に形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路や薄膜トランジスタ等に応用されるシリコン薄膜（アモルファスシリコン膜やポリシリコン膜等）のパターン形成は、CVD（Chemical Vapor Deposition）法等の真空プロセスにより全面にシリコン膜を形成した後、フォトリソグラフィーにより不要部分を除去するといったプロセスで行われるのが一般的である。しかし、この方法では、大掛かりな装置が必要であること、原料の使用効率が悪いこと、原料が気体であるため扱いにくいこと、大量の廃棄物が発生すること等といった問題がある。

【0003】

特許文献1には、ガス状の原料を冷却した基板上に液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を形成する方法が開示されているが、原料の水素化ケイ素を気化と冷却を続けて行うため複雑な装置が必要になるのみでなく、膜厚の制御が困難であるという問題がある。

【0004】

また、特許文献2および特許文献3には、液体状の水素化ケイ素を基板に塗布し、加熱やUV照射によってシリコン膜を作成する方法が開示されている。しかし、これらの方法では、低分子量の材料を用いているため、系が不安定であり取り扱いに難点がある。また、これらの方法で用いる溶液は基板への濡れ性が悪いため、基板への塗布がそもそも困難であるのに加えて、低分子量であるため低沸点であり、加熱時にシリコン膜を形成するより早く蒸発してしまい目的の膜を得

るのは非常に困難である。つまり、如何に分子量が大きい（濡れ性がよく、沸点が高く、安全な）高次シランを材料として用いるかが成膜上重要なポイントとなる。

【0005】

その解決法として、特許文献4には、塗布前の処理として、高次シランの溶液と触媒との混合物を熱分解または光分解して、溶液の濡れ性を向上させようとする方法が試みられているが、この方法では、ニッケル等の触媒の溶液中への混合を必要とするものであり、シリコン膜の性質を著しく劣化させるという欠点がある。

【0006】

分子量の大きいシラン化合物を直接合成する方法は合成手順、および精製法が一般的に非常に困難であり、特許文献5に記載のように、熱重合により高次シランを直接合成する方法も試みられているが、せいぜい Si_9H_{20} が低収率で得られる程度であり、この程度の分子の大きさでは、濡れ性等の上記性能の発現にはまだまだ不十分である。

【0007】

ところで、n型、p型のドーパントを含むシリコン膜の形成方法としては、シリコン膜を作成した後、イオン注入法でドーパントを導入するのが一般的である。これに対して、特許文献6には、上述した高次シラン溶液からなるシリコン膜の形成プロセスの過程で、ドーパント源を材料液体に混合することによりドーパされたシリコン膜を形成する方法が記載されている。しかし、この方法でも、加熱過程で高次シラン溶液が蒸発して減少し、それに伴ってドーパント源も蒸発してしまうといった、低分子系の材料を用いる場合の根本的な問題点があるため、ドーパントを効果的に添加することが困難である。

【0008】

【特許文献1】

特開平1-29661号公報

【特許文献2】

特開平5-144741号公報

【特許文献 3】

特開平 7-267621 号公報

【特許文献 4】

特開平 10-321536 号公報

【特許文献 5】

特開平 11-260729 号公報

【特許文献 6】

特開 2000-31066 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、基板に塗布する場合の濡れ性、沸点および安全性の観点から分子量のより大きな高次シランを含み、特に、良質なシリコン膜を容易に形成することができる高次シラン組成物を提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、本発明の組成物を用いて優れたシリコン膜を形成する方法を提供することにある。

【0011】

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、光重合性を有するシラン化合物に、特定波長領域の光線を照射して光重合して得た高次シラン化合物を含有することを特徴とする高次シラン組成物によって達成される。

【0013】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 2 に、本発明の高次シラン組成物を、基板に塗布し、そして熱処理および／または光処理を行うことを特徴とするシリコン膜の形成方法によって達成される。

【0014】

【発明の実施の形態】

(高次シラン組成物)

以下、本発明の高次シラン組成物を、その好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

【0015】

本発明の高次シラン組成物は、光重合性を有するシラン化合物に、特定波長領域の光線を照射することにより光重合してなる、光重合体としての高次シラン化合物を含有する。本発明に係る高次シラン化合物は、このように、光重合性を有するシラン化合物に特定波長領域の光線を照射して該シラン化合物が光重合することにより形成されたものである。

【0016】

本発明に係る高次シラン化合物は、前記の光重合性を有するシラン化合物の溶液に特定波長領域の光線を照射するかあるいはシラン化合物が液体状であるときにはそれ自体に、特定波長領域の光線を照射することにより光重合して生成されたものであってもよい。

【0017】

シラン化合物の溶液に照射する特定波長領域の光線とは、その波長が365 nm以上、好ましくは365 nm～436 nm、特に好ましくは385 nm～425 nmの光線である。中でも、最も好ましい波長としては405 nmを中心とした405 nm±10 nmの波長である。

【0018】

本発明において、特定波長領域の光線を用いる意義は、照射によってSi-Si結合あるはSi-H結合の切断および結合を抑え、さらに、溶媒や多成分との副反応を抑えることにある。

【0019】

すなわち、上記の特定波長領域の光線を用いることにより、溶媒に起因する炭素原子などの不純物原子が熱および／または光処理後のシリコン膜に混入することを防ぐことができ、より特性のよいシリコン膜を得ることができるようになる。

【0020】

照射時間は、照度および照射条件等によって限定されるものではないが、所望

の高次シラン化合物が得るために、好ましくは0.1秒～600分、特に好ましくは1～120分である。照射方法としては、連続的にあるは断続的に光線を照射する方法だけでなく、間欠的に照射したり、照度を変化させながら照射してもよい。

【0021】

また、照射に際しては、所望の高次シラン化合物を得るために、シラン化合物を無溶媒状態で照射しても、溶媒に希釈してから照射してもよく、シラン化合物あるいは溶液を攪拌しながら溶液全体に均一に光線の照射を行うことが好ましい。

【0022】

本発明によって得られた高次シラン化合物は、通常、液体であり、有機溶媒などに希釈しても均一な溶液となるが、照射条件によっては光重合後の高次シラン化合物が溶媒に溶解しきれずに析出することがあるので、この場合はマイクロフィルターなどを用いて濾過するなどの方法で不溶成分を除去し、高次シラン組成物を精製することができる。

【0023】

本発明によって得られた高次シラン化合物は、過度に重合した高分子量体の生成が僅かなため、シリコン膜を形成する場合に基板に対して非常に優れた濡れ性を示している。また、ミクロゲルの生成が抑えられている為、従来の方法に比して均一な膜生成が可能である。

【0024】

本発明による特定波長領域の光線を照射して得られる高次シラン化合物は単独で使用する事が望ましいが、場合により、波長を限定せずに照射して得られた高次シラン化合物や本発明で言う特定波長領域の光線以外の波長領域の光線を照射することによって得られた高次シランと混合して用いることも可能である。

【0025】

本発明において、高次シラン化合物の成分は、UVの照射時間や照射量、照射方法によってコントロールすることができる。

【0026】

本発明の高次シラン組成物を調製するためのシラン化合物は、光の照射により重合し得る光重合性を有する限り特に制限されない。例えば、式 Si_nX_m (ここで、 n は 3 以上の、また m は 4 以上のそれぞれ独立な整数を示し、 X は水素原子またはハロゲン原子を示す。但し、複数の X は同一でも異なってもよい。) で表されるシラン化合物等が挙げられる。

【0027】

このようなシラン化合物としては、式 Si_nX_{2n} 、 $\text{Si}_m\text{X}_{2m-4}$ 、 $\text{Si}_m\text{X}_{2m-2}$ 、 $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (式中、 n 、 m および X の定義は上記式に同じである) で表されるシラン化合物、そのハロゲン置換体等を挙げることができるこれらのうち、式 Si_nX_{2n} で表される環状のシラン化合物および式 $\text{Si}_m\text{X}_{2m-2}$ で表される環状構造を 2 個以上有するシラン化合物が好ましい。

【0028】

そのようなシラン化合物としては、1 個の環状構造を有するものとして、例えばシクロトリシラン、シクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シクロヘプタシラン等が挙げられる。2 個の環状構造を有するものとして、例えば 1, 1'-ビシクロブタシラン、1, 1'-ビシクロペンタシラン、1, 1'-ビシクロヘキサシラン、1, 1'-ビシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロペンタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロペンタシリルシクロヘキサシラン、1, 1'-シクロペンタシリルシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロヘキサシリルシクロヘプタシラン、スピロ [2. 2] ペンタシラン、スピロ [3. 3] ヘプタタシラン、スピロ [4. 4] ノナシラン、スピロ [4. 5] デカシラン、スピロ [4. 6] ウンデカシラン、スピロ [5. 5] ウンデカシラン、スピロ [5. 6] ウンデカシラン、スピロ [6. 6] トリデカシラン等が挙げられる。またこれらの骨格の水素原子を部分的に SiH_3 基やハロゲン原子例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等に置換したシラン化合物を挙げることができる。これらは 2 種以上を混合して使用することもできる。

【0029】

これらの内、分子内に少なくとも1つの環状構造を有するシラン化合物は光に対する反応性が極度に高く、光重合が効率よく行えるので、好ましく用いられる。その中でも、分子内に1個の環状構造を有するシクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シクロヘプタシラン等の Si_nX_{2n} （式中、 n および X の定義は上記式に同じである）で表されるシラン化合物は、以上の理由に加えて合成、精製が容易であるので特に好ましい。

【0030】

なお、シラン化合物としては、前述の環状構造を有するシラン化合物が好ましいが、本発明に光照射による光重合プロセスを阻害しない限りにおいては、ホウ素原子および／またはリン原子等により変性された変性シラン化合物等を併用することもできる。

【0031】

また、シラン化合物の溶液を形成するための溶媒としては、シラン化合物を溶解し、該化合物と反応しないものであれば特に限定されないが、好ましくは、室温での蒸気圧が0.001～200 mmHgのものが用いられる。蒸気圧が200 mmHgより高いときには、コーティングで塗膜を形成する場合に溶媒が先に蒸発してしまい良好な塗膜を形成することが困難となる。一方、蒸気圧が0.001 mmHgより低いときには、同様にコーティングで塗膜を形成する場合に乾燥が遅くなりシラン化合物のコーティング膜中に溶媒が残留し易くなり、後工程の熱および／または光処理後にも良質のシリコン膜が得られ難い。

【0032】

また、上記溶媒としてはその常圧での沸点が室温以上であり、高次シラン化合物の分解点である250℃～300℃よりも低いものを用いることが好ましい。高次シラン化合物の分解点よりも低い溶媒を用いることによって、塗布後に高次シラン化合物を分解せずに加熱によって溶媒だけを選択的に除去できるため、シリコン膜に溶媒が残留することを防ぐことができ、より良質の膜を得ることができる。

【0033】

シラン化合物の溶液に使用する溶媒の具体例としては、 n -ヘキサン、 n -ヘ

プタン、n-オクタン、n-デカン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワランの如き炭化水素系溶媒；ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサンの如きエーテル系溶媒；さらにプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドの如き極性溶媒を挙げることができる。これらの内、シラン化合物の溶解性と該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、炭化水素系溶媒が特に好ましい。これらの溶媒は、単独でも、あるいは2種以上の混合物としても使用できる。

【0034】

本発明の高次シラン組成物によれば、以上の効果により、従来の方法に比して容易に良質なシリコン膜を形成することができる。このようにして形成されるアモルファスシリコン膜は、更なる熱処理やエキシマレーザーアニール等の方法によって結晶化させ、更なる性能の向上を図ることもできる。

【0035】

本発明方法に用いられる高次シラン化合物は、上記の如く、光重合性を有するシラン化合物に光線を照射して光重合することにより得られるが、その際前記シラン化合物と一緒に、周期律表の第3B族元素を含む物質または第5B族元素を含む物質（ドーパント源）を存在させ、その存在下に光重合を実施することもできる。

【0036】

このように、シリコン膜を形成する場合において、前記シラン化合物にかかるドーパント源を混入した後に光を照射するというプロセスは、従来の方法では見られない新規なプロセスである。かかるプロセスによれば、光の照射によって、分子レベルでドーパントと高次シラン化合物の結合を引き起こすことができ、そ

の溶液を基板に塗布、熱処理および／または光処理により性能のよい n 型、p 型にドーパされたシリコン膜を形成することができる。また、かかるプロセスで形成したドーパシリコン膜は、加熱等のステップにより、更なる特性向上を図ることができる。特に、この物質を含むシラン化合物の溶液から形成した高次シラン組成物を基板に塗布した後、後述の熱処理および／または光処理によって、かかる物質（ドーパント）を活性化することができる。

【0037】

また、添加するドーパント源の濃度は、最終的に必要なシリコン膜中のドーパント濃度に応じて決めればよく、光を照射した後に溶剤で希釈して濃度を調節したり、ドーパント源を添加せずに光照射した高次シラン組成物と混合してもよい。

【0038】

周期律表の第 3 B 族元素を含む物質および第 5 B 族元素を含む物質（ドーパント）としては、リン、ホウ素、砒素等の元素を含む物質が好ましく、具体的には、特開 2000-31066 号公報に挙げられているような物質が例示できる。

【0039】

高次シラン化合物の濃度は、シリコン膜を形成する場合において、基板に塗布した際の高次シラン化合物の不均一な析出を防止し、均一な塗布膜が得られる点で、1～80 重量％程度が好ましく、所望のシリコン膜厚に応じて適宜調製することができる。

【0040】

本発明の高次シラン組成物は、高次シラン化合物とともに溶媒を含む溶液からなるものであり、さらに、必要に応じて他の添加物を含有することができる。

【0041】

本発明の高次シラン組成物には、さらに、周期律表の第 3 B 族元素を含む物質または第 5 B 族元素を含む物質をドーパント源として添加することができる。このような物質を適宜選定して添加することにより、ドーパントを導入した所望の n 型、p 型のシリコン膜を形成することができる。このような物質を添加した高次シラン組成物を用いてシリコン膜を形成するプロセスにおいては、高次シラン

化合物の沸点が高いため蒸発しにくく、その結果、ドーパント源の蒸発も抑えることができ、このため従来の方法よりも効率よく膜中へドーパントを導入することができる。なお、前述したように、前記シラン化合物の溶液にかかる物質を光重合の際に添加して高次シラン化合物を形成する場合には、この段階（光重合終了後）において添加する必要がない。この周期律表の第3B族元素を含む物質および第5B族元素を含む物質としては、前述したUV照射前に前記シラン化合物に添加するこれらの物質として例示したものと同様である。また、この高次シラン組成物を基板に塗布した後、後述の熱処理および／または光処理によって、かかる物質（ドーパント）を活性化することができる。

【0042】

また、本発明の高次シラン組成物には、その目的の機能を損なわない範囲で必要に応じて、フッ素系、シリコーン系、非イオン系などの表面張力調節剤を微量添加することができる。これらの表面張力調節剤は、溶液の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生などを防止しに役立つものである。

【0043】

本発明の高次シラン化合物は、特に、集積回路、薄膜トランジスタ、光電変換装置、および感光体等の用途に応用されるシリコン膜の形成に有用である。

【0044】


(シリコン膜の形成方法)

次に、本発明のシリコン膜の形成方法について詳述する。

【0045】

本発明のシリコン膜の形成方法は、前述した高次シラン組成物を基板に塗布しそして熱処理および／または光処理を行うことを特徴とする。それ以外の点については、通常の溶液を用いたシリコン膜を形成する方法と同様の手法を適用することができる。また、前記高次シラン組成物として溶媒を含有する組成物を用いて基板に塗布した後、前記の熱処理および／または光処理を行う工程の前に、該溶媒のみを選択的に除去する工程を含んでもよい。

【0046】



本発明のシリコン膜の形成方法は、一般に行われているCVD法のようにガスを供給するのではなく、前述した高次シラン組成物を基板に塗布した後、必要により溶媒を乾燥させ高次シラン化合物の膜を形成し、この膜を熱分解および／または光分解してシリコン膜に変換し、必要によりさらにレーザー処理により多結晶シリコン膜に変換するものである。さらに、ホウ素原子またはリン原子により変性されたシリコン膜を真空系でイオン注入することなく、p型あるいはn型のシリコン膜を形成するものである。

【0047】

高次シラン組成物の塗布の方法としては、例えばスピコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ディップコート法、スプレー法、液滴吐出法等の方法を用いることができる。塗布は一般には室温以上の温度で行われる。室温以下の温度では高次シラン化合物の溶解性が低下し一部析出する場合がある。本発明におけるシラン化合物、高次シラン化合物、高次シラン組成物は水、酸素と反応して変性し易いので、一連の工程は水や酸素が存在しない状態であることが好ましい。そのため、一連の工程中の雰囲気は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスからなるのが好ましい。さらに必要に応じて水素などの還元性ガスを混入した雰囲気が好ましい。また、溶媒や添加物として水や酸素を取り除いたものを用いることが望ましい。

【0048】

液滴吐出法とは、液滴を所望の領域に吐出することにより、被吐出物からなる所望パターンを形成する方法であり、インクジェット法と呼ぶこともある。この場合、吐出する液滴は、印刷物に用いられる所謂インクではなく、デバイスを構成する材料物質を含む液状体であり、この材料物質は、例えばデバイスを構成する導電物質または絶縁物質として機能し得る物質を含むものである。さらに、液滴吐出とは、吐出時に噴霧されるものに限らず、液状体の1滴1滴が連続するように吐出される場合も含む。

【0049】

また、スピコート法を用いる場合のスピナーの回転数は、形成する薄膜の厚み、塗布溶液組成により決まるが、好ましくは100～5,000rpm、より

好ましくは300～3,000rpmである。

【0050】

本発明のシリコン膜の形成方法において、高次シラン組成物を塗布した後は、溶媒を除去するために加熱処理を行う。加熱する温度は使用する溶媒の種類、沸点（蒸気圧）により異なるが、例えば100℃～200℃である。雰囲気は上記塗布工程と同じ窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス中に行なうことが好ましい。このとき、系全体を減圧することで、溶媒の除去をより低温で行うこともできる。これにより、基板の熱による劣化を減少させることができる。

【0051】

また、本発明のシリコン膜の形成方法は、溶媒が除去された基板上的高次シラン化合物を、熱処理および／または光処理によってシリコン膜に変換するものであり、本発明の形成方法によって得られるシリコン膜は、アモルファス状あるいは多結晶状である。熱処理の場合には一般に到達温度が約550℃以下の温度ではアモルファス状、それ以上の温度では多結晶状のシリコン膜が得られる。アモルファス状のシリコン膜が所望の場合は、好ましくは300℃～550℃、より好ましくは350℃～500℃が用いられる。到達温度が300℃未満の場合は、高次シラン化合物の熱分解が十分に進行せず、十分な厚さのシリコン膜を形成できない場合がある。

【0052】

本発明において、熱処理を行う場合の雰囲気としては、例えば窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス、もしくは水素などの還元性ガスを混入したものが好ましい。多結晶状のシリコン膜を得たい場合は、上記で得られたアモルファス状シリコン膜に、レーザーを照射して多結晶シリコン膜に変換することができる。

【0053】

一方、光処理を行う場合に使用する光の光源としては、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレー

ザー等が挙げられる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000Wの出力のものが用いられるが、通常100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は高次シラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されない。好ましくは170nm～600nmである。また、多結晶シリコン膜への変換効率の点で、レーザー光の使用が特に好ましい。これらの光処理時の温度は、好ましくは室温～1,500℃であり、得られるシリコン膜の半導体特性に応じて適宜選ぶことができる。

【0054】

本発明のシリコン膜の形成方法において使用する基板としては、特に限定されないが、通常の石英、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラスの他、ITOなどの透明電極、金、銀、銅、ニッケル、チタン、アルミニウム、タングステンなどの金属基板、さらにこれらの金属を表面に有するガラス、プラスチック基板などを使用することができる。

【0055】

本発明のシリコン膜の形成方法によって得られるシリコン膜は、集積回路、薄膜トランジスタ、光電変換装置、および感光体等の用途に応用することができる。

【0056】

以下、実施例により本発明をさらに詳述する。

【0057】

【実施例】

なお、実施例において用いたバンドパスフィルターは、以下のとおりである。

365nm用：朝日分光（株）製、型番「MX0365」

405nm用：朝日分光（株）製、型番「MX0405」

436nm用：朝日分光（株）製、型番「MX0436」

また、実施例において照度を測定した機器は、分光放射照度計「スペクトロラディオメータUSR-40D」（ウシオ電機（株）製）である。

【0058】

合成例1

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取付けた内容量が3 Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン1 Lとリチウム金属18.3 gを仕込み、アルゴンガスでバブリングした。この懸濁液を0℃で攪拌しながらジフェニルジクロロシラン333 gを滴下ロートより添加し、滴下終了後、室温下でリチウム金属が完全に消失するまでさらに12時間攪拌を続けた。反応混合物を5 Lの氷水に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物を濾別し、水でよく洗滌した後シクロヘキサンで洗滌し、真空乾燥を行い、さらに酢酸エチルにて再結晶化を行い、白色固体150 gを得た。

【0059】

得られた白色個体150 gと乾燥したシクロヘキサン500 mLを1 Lのフラスコに仕込み、塩化アルミニウム20 gを加え、反応温度を30℃に保ちつつ攪拌しながら、乾燥した塩化水素ガスを10時間バブリングした。ここで別途に、水素化リチウムアルミニウム50 gとジエチルエーテル150 mLを1 Lのフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、0℃で攪拌しながら上記反応混合物を加え、同温にて1時間攪拌、さらに室温で12時間攪拌を続けた。反応溶液を吸引濾過し、さらに濾液より副生物を除去した後、70℃、10 mmHgで減圧蒸留を行ったところ、無色の液体が10 g得られた。このものはIR、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、GC-MSの各スペクトルより、ジクロペンタシランであることが判った。

【0060】

実施例 1

窒素気流中（酸素濃度3 ppm以下）、シクロペンタシラン1 mLを石英製サンプル管に入れ攪拌、反応液から10 mmの距離から、200 Wの水銀キセノンランプ（HOYA-SCHOTT製 EXECURE 3000）から発せられる光線を照射した。光線照射量は装置付随の光強度調整装置により、各波長光の取り出しはバンドパスフィルターを使用して実験を行った。

【0061】

今回使用した光線の各波長の照度は、下記表1に示すとおりで、照度は光が発せられるファイバーから1 cmの距離で測定した値である。

【0062】

【表1】

	365nm	405nm	436nm
全波長照射	760mW/cm ²	129mW/cm ²	155mW/cm ²
365nm	754mW/cm ²	36mW/cm ²	0mW/cm ²
405nm	15mW/cm ²	118mW/cm ²	2mW/cm ²
436nm	8mW/cm ²	45mW/cm ²	84mW/cm ²

【0063】

上記の各波長光を用いてサンプルに対して照射時間を変えて生成物を得、トルエンを9ml加え、10% (V/V) 溶液を作製した。10%溶液の素性と、溶液を石英基板上に1,500rpmでスピコート塗布、400℃で加熱処理した後の膜の外観観察結果を表2に示す。サンプル (No. 5) から形成された加熱処理後の膜 (図3) についてESCA分析をした結果、99.0 eVにケイ素由来の化学シフトが観察されたことから、この膜はシリコン膜であることがわかった。

【0064】

【表2】

No.	光線の波長	照射時間	10%溶液の外観	塗布加熱処理膜の外観
1	全波長照射	5分	白濁溶液	塗布性不良、膜中に異物が多い。
2	365nm	5分	白濁溶液	塗布性不良、膜中に異物が多い。
3	365nm	10分	白濁溶液	塗布性不良、膜中に異物が多い。
4	405nm	10分	透明な溶液	塗布性良好、均一な膜が形成できている。
5	405nm	15分	透明な溶液	塗布性良好、均一な膜が形成できている。
6	405nm	20分	透明な溶液	塗布性良好、均一な膜が形成できている。
7	436nm	10分	透明な溶液	基板上的膜形成不可能
8	436nm	15分	若干、白濁した溶液	基板上的膜形成不可能
9	436nm	20分	若干、白濁した溶液	僅かに膜は形成されるが、塗布性不良

【0065】

上記結果が示すように、405 nm波長を主成分とする光線を選択的にシクロペンタシランに照射することで外観上透明均一な溶液が作製でき、塗布加熱処理によって得られるシリコン膜の質も良好であることが解った。

【0066】

実施例 2

上記で作製したサンプル No. 3、4、5、6、9 について GC を用いてトルエン中に溶解している成分について GC (MS) 分析を行った。測定に用いた GC カラムは BPX-5、測定条件: インジェクション温度 = 200℃、カラム昇温条件: 初期温度 50℃、10℃/分で 200℃まで昇温、200℃で 5 分間キープという条件。図 1 ~ 5 のチャート中段に示すのは各ピークの 5 倍拡大写真である。

【0067】

図 1 を見ると、365 nm波長を 10 分間照射したサンプル溶液については成分が複雑に生成していることがわかる。図 5 を見ると、436 nm波長を 20 分間照射したサンプル溶液については原料であるシクロペンタシラン (Si_5H_{10}) とトルエン以外の成分は、極僅かな成分しか生成していないことがわかる。

【0068】

一方、図 2、3 および 4 を見ると、405 nmを 10 ~ 20 分間照射したサンプルについてはシクロペンタシラン、トルエン以外の成分として幾つかの成分 (3 成分) が確認でき、702 Scan の成分は $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ の成分であると同定された。他の 2 成分については GC-MS による構造は不明であるが、本発明における性能発揮成分として有効な成分であると考えられる。図 6 に、サンプル No. 5 の 702 Scan 成分の MS スペクトルを示した。

【0069】

実施例 3

窒素気流中 (酸素濃度 3 ppm 以下)、シクロペンタシラン 1 ml とデカボラン 10 mg を石英製サンプル管に入れ攪拌、反応液から 10 mm の距離から、200 W の水銀キセノンランプから発せられる 405 nm波長の光線 (実施例 1 記

載の光線)を20分間照射した。次いでトルエン9mlを添加、トルエン10%溶液とした後、溶液を石英基板上に1,500rpmでスピコート塗布、400℃で加熱処理した。本サンプルについて、さらに800℃で5分間熱処理したサンプルについてシート抵抗値を測定したところ、 $700\text{ K}\Omega/\text{cm}^2$ を示した。さらに同400℃加熱処理サンプルについて900℃で5分間熱処理したサンプルについてシート抵抗値を測定したところ、 $0.5\text{ K}\Omega\text{ cm}^2$ を示した。

【0070】

実施例4

窒素気流中(酸素濃度3ppm以下)、シクロペンタシラン1mlと黄燐10mgを石英製サンプル管に入れ攪拌、反応液から10mmの距離から、200Wの水銀キセノンランプから発せられる405nm波長の光線(実施例1記載の光線)を20分間照射した。次いでトルエン9mlを添加、トルエン10%溶液とした後、溶液を石英基板上に1,500rpmでスピコート塗布、400℃で加熱処理した。本サンプルについて、さらに800℃で5分間熱処理したサンプルについてシート抵抗値を測定したところ、 $50\text{ K}\Omega/\text{cm}^2$ を示した。さらに同400℃加熱処理サンプルについて900℃で5分間熱処理したサンプルについてシート抵抗値を測定したところ、 $10\text{ K}\Omega\text{ cm}^2$ を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で得られたサンプルNo. 3のGCスペクトル図。

【図2】

実施例1で得られたサンプルNo. 4のGC Sスペクトル図。

【図3】

実施例1で得られたサンプルNo. 5のGCスペクトル図。

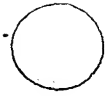
【図4】

実施例1で得られたサンプルNo. 6のGCスペクトル図。

【図5】

実施例1で得られたサンプルNo. 9のGCスペクトル図。

【図6】



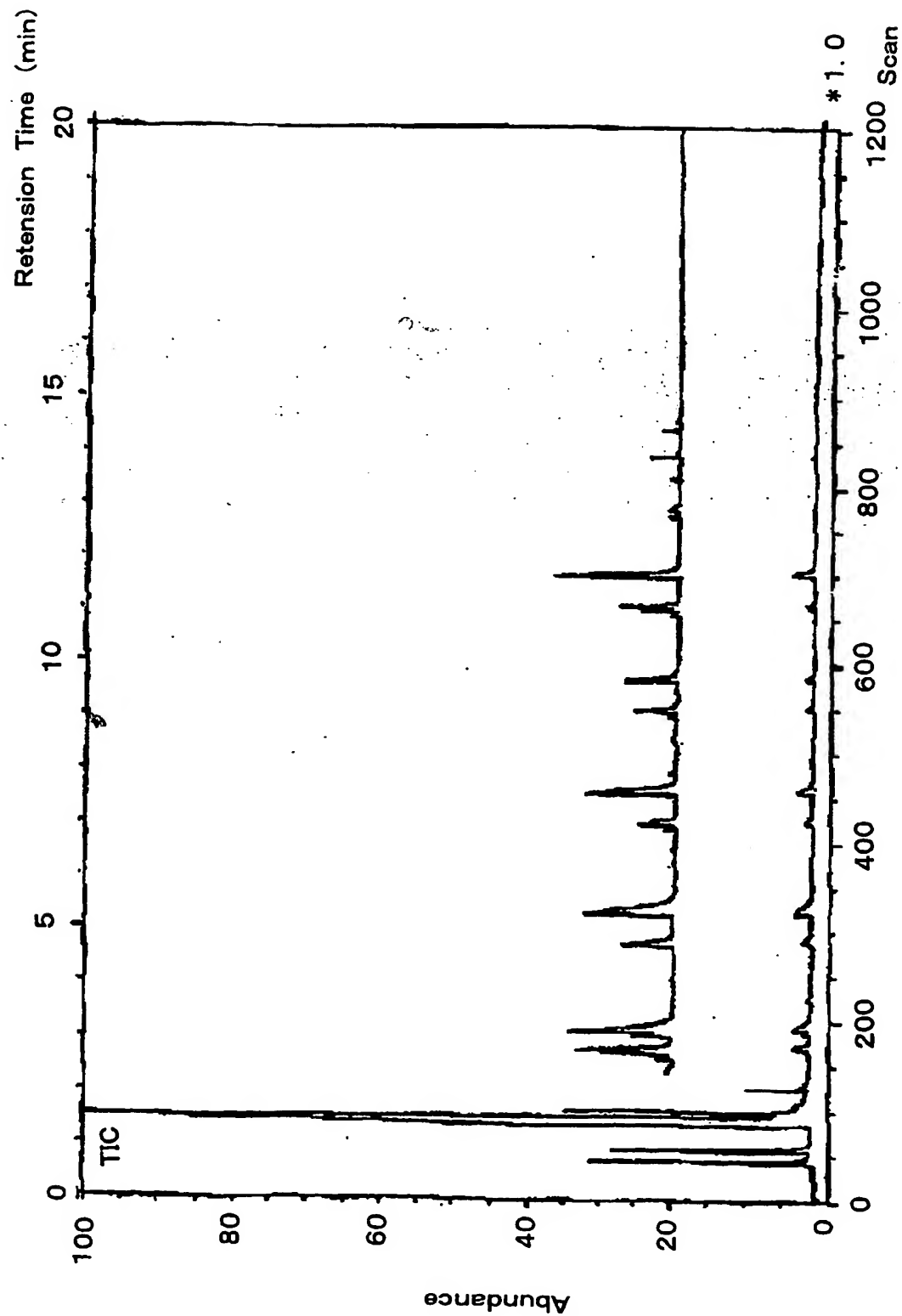
実施例 1 で得られたサンプル No. 3 の MS スペクトル図。


【書類名】

図面

【図 1】

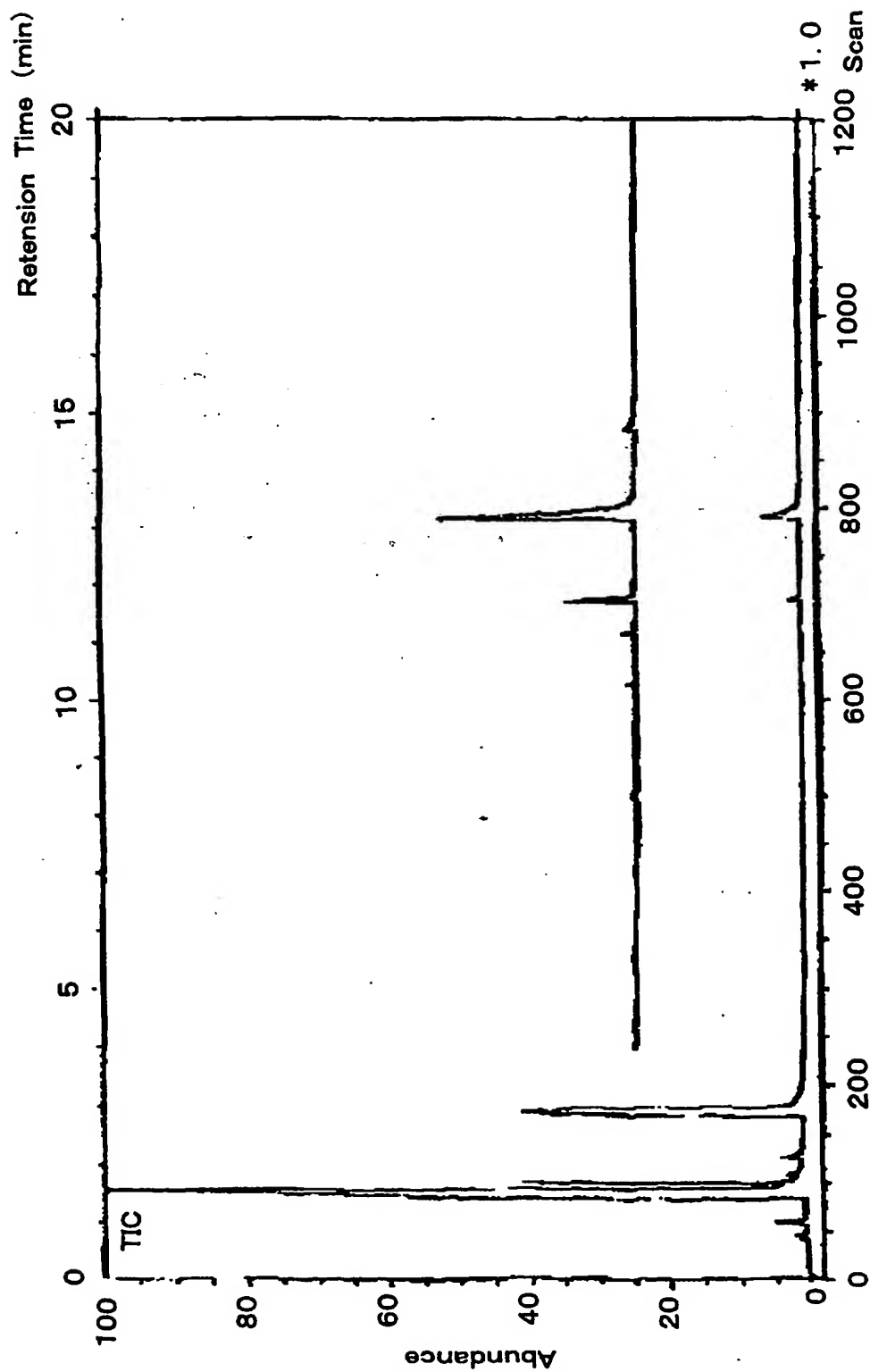
図 1





【図 2】

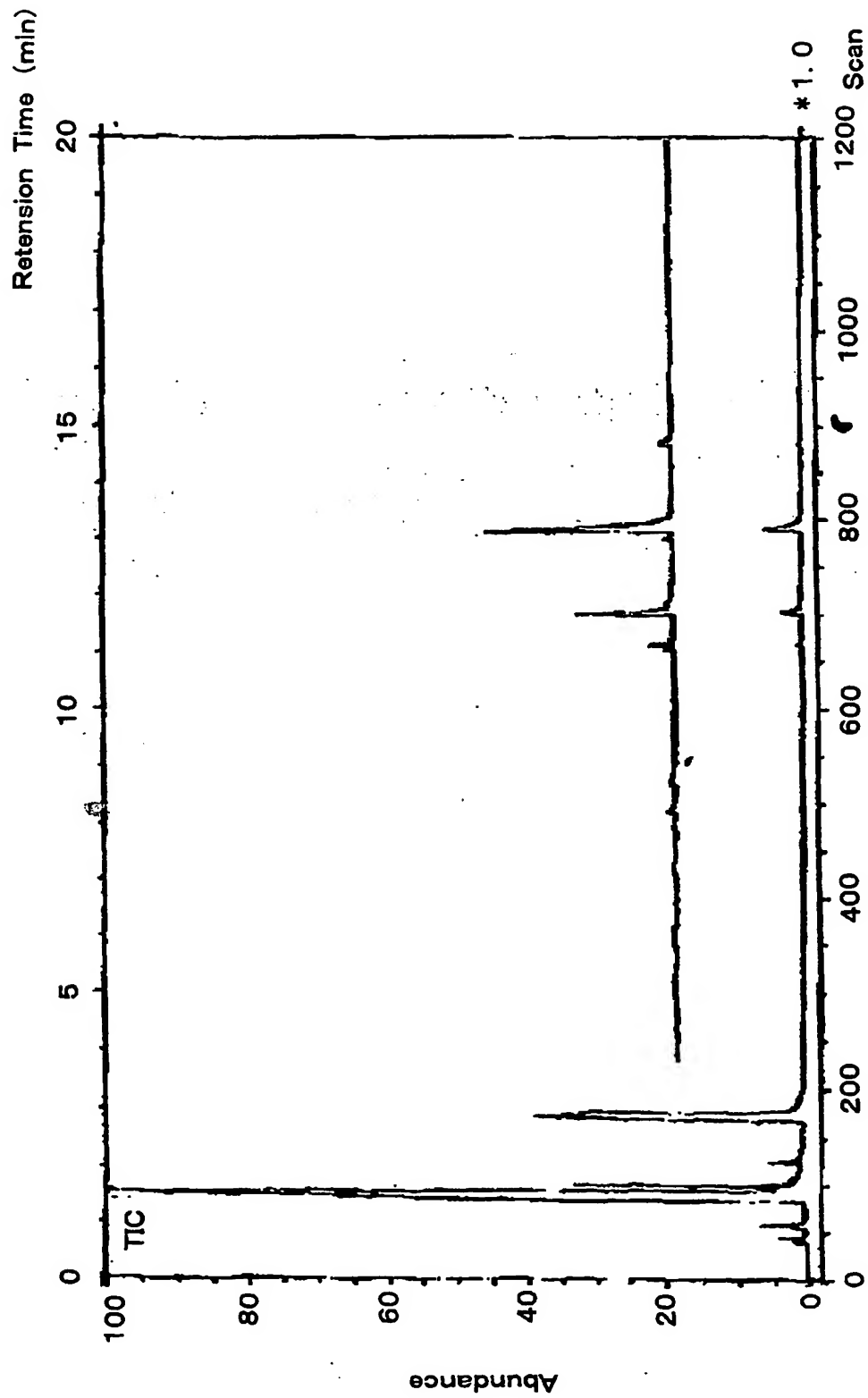
図2





【図 3】

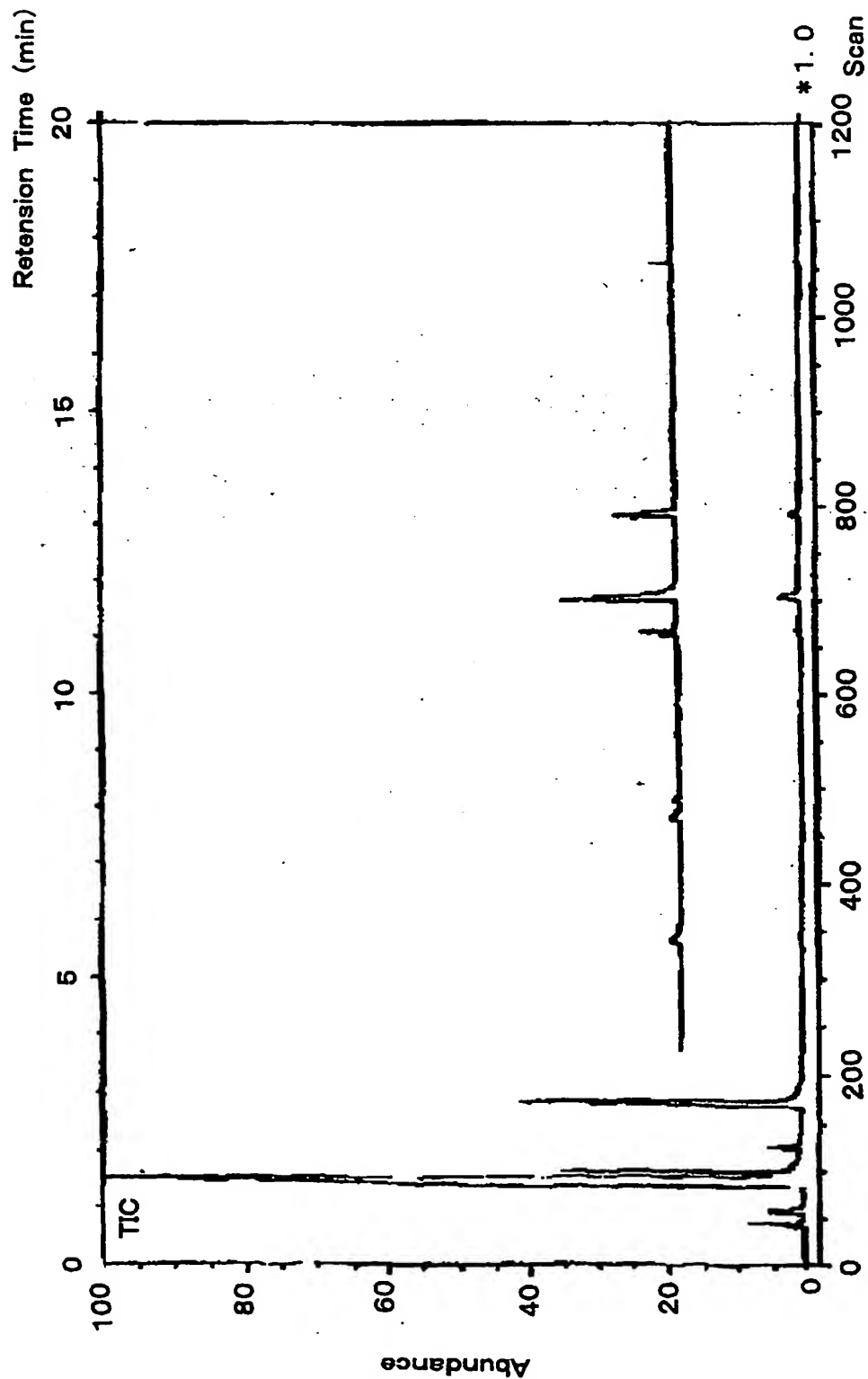
図3





【図 4】

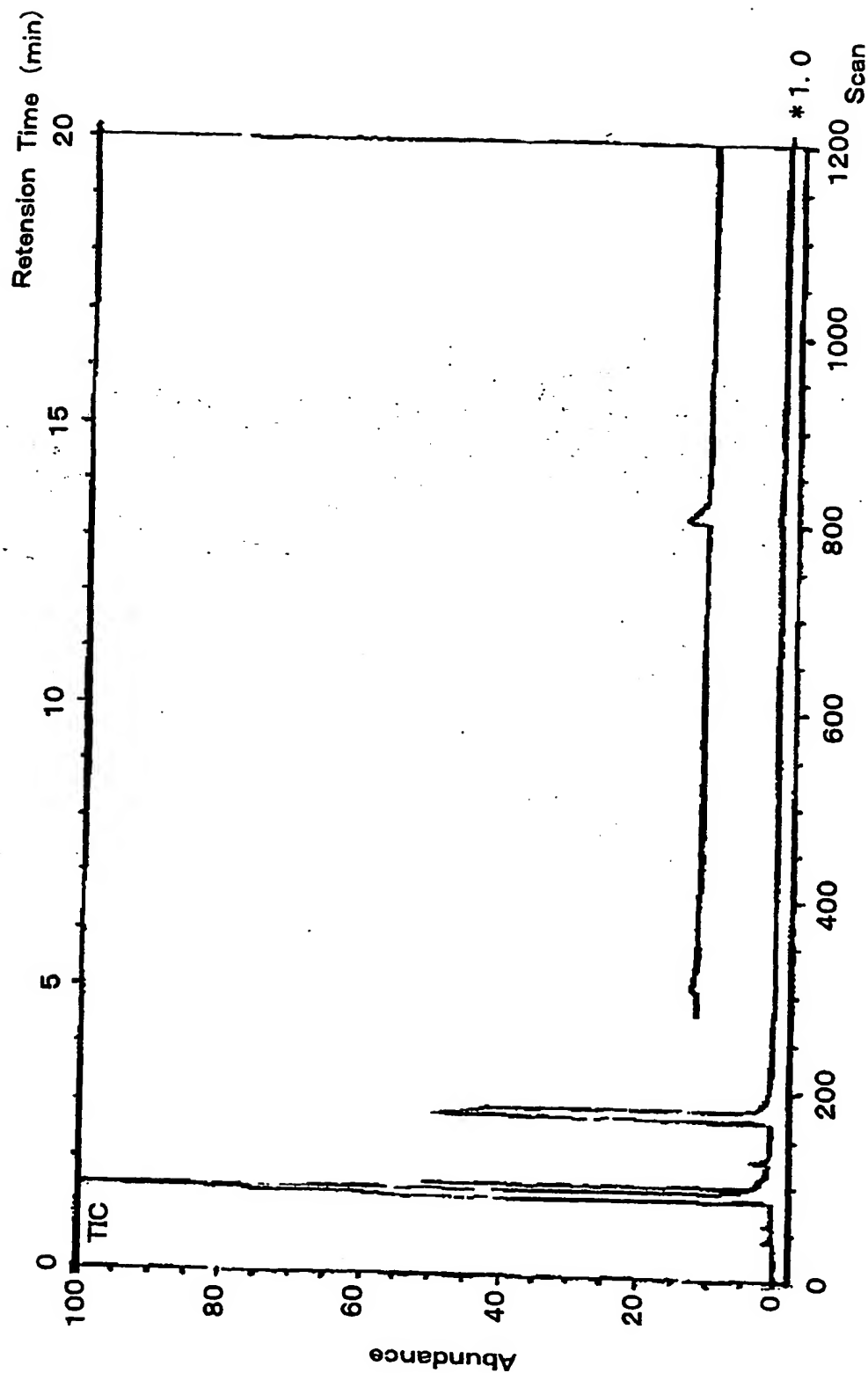
図4





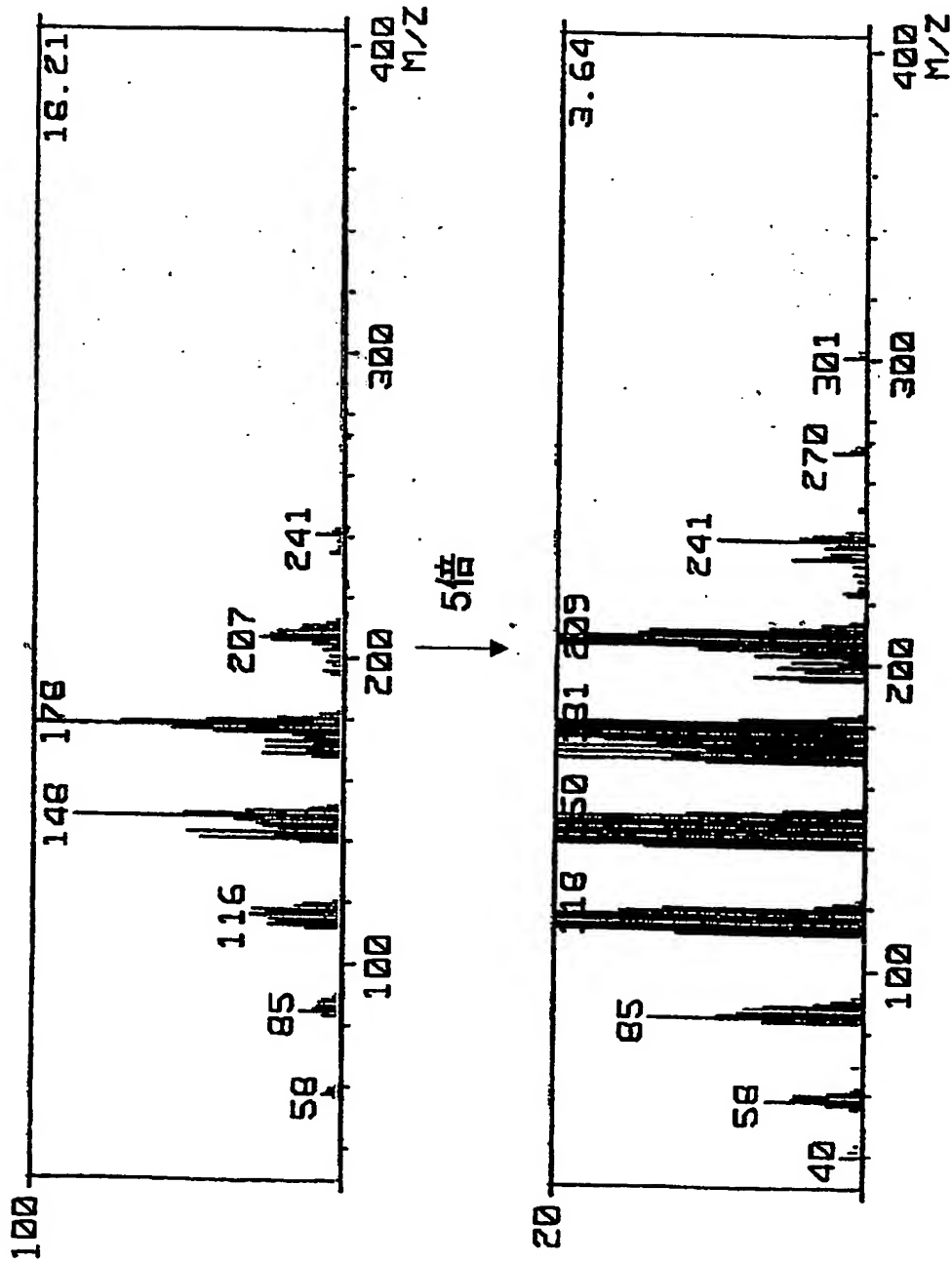
【図 5】

図5



【図6】

図6



M/e 301:M⁺-1(Si10H22 -1)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板に塗布する場合の濡れ性、沸点および安全性の観点から分子量のより大きな高次シランを含み、特に、良質なシリコン膜を容易に形成することができる組成物を提供すること。

【解決手段】 光重合性を有するシラン化合物に、特定波長領域の光線を照射して光重合して得た高次シラン化合物を含有することを特徴とする高次シラン組成物並びにこの高次シラン組成物を、基板に塗布し、そして熱処理および／または光処理を行うシリコン膜の形成方法。

【選択図】 なし

特願 2003-169769

出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社